

OPTICAL RECORDING MEDIUM

Patent Number: JP8249721
Publication date: 1996-09-27
Inventor(s): TAMURA NORIHITO;; IKARI YOSHIHIRO;; YASUI TOSHIAKI;; OTA
Applicant(s): HITACHI MAXELL LTD
Requested Patent: ☐ JP8249721
Application: JP19950081714 19950314
Priority Number(s):
IPC Classification: G11B7/24; G11B7/24; G11B7/24; B41M5/26
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a phase change type recording medium having reflectance and a degree of signal modulation fit for standards on CD by specifying the reflectance of a recording medium to reproducing light when the atomic arrangement of the recording layer is in a stable state and that when the atomic arrangement is in a metastable state.

CONSTITUTION: A metallic layer 2 of Au-Co, a protective layer 3, a recording layer 4 of Ge-Te-Sb-Se, a protective layer 5, a reflecting layer 6 of Au-Co and a protective layer 7 of a UV-curing resin are successively formed on a substrate 1. When the atomic arrangement of the recording layer 4 is in a stable state, the reflectance of the resultant recording medium to reproducing light is regulated to $\geq 40\%$, and when the atomic arrangement of the recording layer 4 is in a metastable state, the reflectance of the recording medium to reproducing light is regulated to $\geq 70\%$. These reflectances are ensured by allowing the refractive indexes and thicknesses of the protective layers 3, 5, the refractive index, extinction coefft. and thickness of the recording layer 4 in a stable state and those of the recording layer 4 in a metastable state to satisfy prescribed relations to the wavelength of recording-reproducing light.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-249721

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 0 1	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 0 1 Z
	5 1 1	8721-5D		5 1 1
	5 3 7	8721-5D		5 3 7 J
B 4 1 M 5/26		7416-2H	B 4 1 M 5/26	X

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平7-81714

(22) 出願日 平成7年(1995)3月14日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 田村 礼仁

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 碓 喜博

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(72) 発明者 泰井 俊明

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 川北 喜十郎 (外1名)

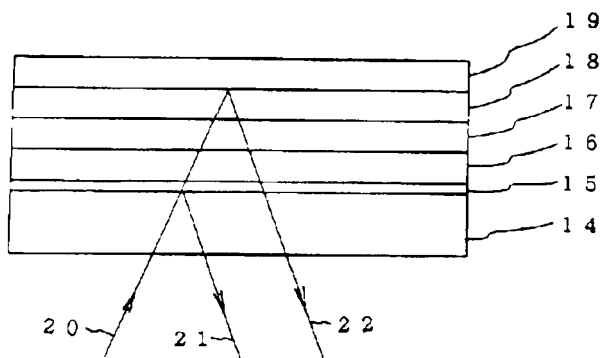
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 C D規格に適合した反射率及び信号変調度を有し、マークエッジ方式で記録再生しても記録マークの変形を防止することができる相変化型記録媒体を提供することにある。

【構成】 基板上に、金属層、第1保護層、記録層、第2保護層、反射層を備える相変化型記録媒体である。記録層が結晶状態から非晶質状態に変化することによって記録が行われる。記録層の原子配列が安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して40%以下であり、記録層の原子配列が準安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して70%以上となる。



【請求項1】 基板上に、金属層、第1保護層、記録層、第2保護層及び反射層を備え且つ記録層の原子配列が安定状態から準安定状態に変化することによって記録が行われ、準安定状態から安定状態に変化することによって初期化及び消去が行われる先記録媒体において、記録層の原子配列が安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して40%以下であり、記録層の原子配列が準安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が

$$\exp(-4\pi k_{\text{eff}} d_r / \lambda) \geq 0.65 \quad (2)$$

$$\exp(-4\pi k_{\text{eff}} d_r / \lambda) \leq 0.75 \quad (3)$$

$$N\lambda - \lambda/4 + \Delta 1 \leq 2(n_1 d_1 + r_1 d_r + n_2 d_2) \leq N\lambda + \lambda/4 + \Delta 1$$

(式中、Nは整数である) (4)

$$\lambda/2 + N\lambda - \lambda/4 + \Delta^2 \leq 2n_1 d_1$$

$$\leq \lambda/2 + N\lambda + \lambda/4 + \Delta^2$$

(式中、Nは整数である) (5)

$$|\Delta 1| \leq \lambda/2 \quad (6)$$

$$|\Delta 2| \leq \lambda / 2 \quad (7)$$

10 われる請求項1から4のいずれか一項の光記録媒体

【請求項6】 上記安定状態が結晶状態であり、準安定状態が非結晶状態である請求項1から5のいずれか一項の光記録媒体

【 〇 〇 〇 一 】

【産業上の利用分野】本発明は、概して、非晶質・結晶間の相変化により記録が行われる相変化型光記録媒体に関し、特に、反射率及び信号変調度がCD規格に適合した相変化型記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、再生専用の光ディスクは音楽用CD、CD-ROMをはじめとして、CD-I、ビデオCDなど、音楽、映像、コンピュータの分野で広く普及している。一般に、光ディスクは、ホリカルホネードなど

20

COLE, T. A. 1981. Fishes of the world, 3rd ed. John Wiley & Sons, New York.

[illegible]

【参考文献】

[illegible]

安価であること等の理由から市場に受け入れられ、従来のアナログレコードに代替するに至った。次いで、この技術に応用した、ゲーム用のCD-ROM、静止画像や動画も取り扱うことができるCD-I、カラオケCD、ビデオCDなどの規格が定められ、この規格に適合する種々のアプリケーションが登場してきている。また、1988年にはゲームの追記が1度だけできる追記型CD(CD-R)が発表され、CDの少量出版やCD-ROM開発時におけるデモディスク用として市場を形成しつつある。

【0003】書き換え可能な媒体も急速に開発が進められており、遷移金属-希土類金属系等の光磁気記録材料の光磁気現象を利用したものや、相変化などの可逆的な原子配列変化を利用したものが知られおり、今日多数が製品化されている。相変化型記録媒体として、例えば、特開昭61-258787号に開示されたGe-Sb-Te-X系記録材料(XはAl、Si、Tiなど)や、特開昭62-152786号に開示されたGe-Te-A-B-C系記録材料(AはSb、Snなど、BはTiなど、CはCo、Seなど)が知られている。このような書き換え可能な記録媒体についても前記CDやCD-ROMと互換性のあるプレーヤやドライブ装置を用いて情報の再生を行えることが望ましい。

【0004】このためCDプレーヤやCD-ROMドライブでの再生が可能で、書き換え可能な媒体(以下、書き換え可能CDという)について、相変化型記録媒体を中心に研究開発が進められている。例えば、特開平4-228126号には、Sb-Se系記録材料やGe-Te系記録材料を用いた書き換え可能CDに関する技術が開示されている。

【0005】第5回相変化記録研究会シンポジウム講演予稿集5-ページから8-ページ、および9-ページから14-ページには、In-Ag-Te-Sb-V系記録材料を用いた書き換え可能CD及びGe-Sb-Te系記録材料を用いた書き換え可能なCDに関する技術が開示されている。

【0006】また、OPTICAL DATA STORAGE 91 セクハウルタイプ211 MA11には、Ge-Sb-Te-Se系記録材料を用いた書き換え可能なCDに関する技術が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、CDプレーヤ

録したときの信号変調度が30~70%などの条件を満足しなければならない。

【0008】しかしながら、上述の製品化されている相変化型や光磁気型の光記録媒体は、反射率が低いのでCD規格を満足せず、CD関連のシステムと互換性がなかった。それゆえ、相変化型や光磁気型の光記録媒体は、CDプレーヤやCD-ROMドライブで情報の再生を行うことができず、逆に、相変化媒体用ドライブや光磁気媒体用ドライブで音楽用CD媒体やCD-ROM媒体を再生することもできないという欠点があった。従って、相変化型や光磁気型の記録媒体の再生システムとして、CD関連のシステムとはまったく異なるシステムを構築せざるを得なかった。

【0009】一方、書き換え可能CDとして、スーパーライト可能な相変化型光記録媒体を用いてCDプレーヤやCD-ROMドライブでの再生の可能性が示されているものの、CD規格を満足するための70%以上の高い反射率と60%以上の大きな信号変調度を同時に満足するものは知られていない。これらの相変化型光記録媒体は、初期状態及び消去状態を反射率の高い結晶状態に対応させ、記録状態を反射率の低い非晶質状態に対応させているため、初期状態に第1回目の記録を行う場合、膜面で50mW以上の大きなレーザーパワーが必要とされていた。また、古い情報の上に新しい情報をマークエッジ方式で直接重ね書きする場合、古い記録マークが残っている非晶質部分と記録されていない結晶部分に記録用レーザーのレーザー光が照射されると、非晶質部分の熱伝導率は低く且つ吸熱効果が高いため、前者の部分に後者の部分よりも多くの熱が吸収されて蓄積し易くなる。この結果、新しい記録マークに歪みが生じてジッターが増大するという問題点も有していた。

【0010】特開平5-047036号は、記録層にGe-Sb-Te系を用い、記録層の上下に透明な誘電層を用い、各層の膜厚と屈折率を調整することにより記録状態である非晶質化膜の反射率を未記録状態である結晶化膜の反射率より高とした追記型光記録媒体を開示している。しかしながら、実際に記録層からこの程度の反射率が得られたかは開示されていない。

【0011】本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解消し、CD規格に適合した反射率及び信号変調度を有する相変化型光記録媒体を提供することにある。

【0012】また、本発明の目的は、マークエッジ方式

に、反射率 $\rho = 80 \sim 90\%$ 、 $\lambda = 780 \sim 800 \text{ nm}$ の範囲で、反射率 ρ が70%以上、EFM(Electric Field Modulation)方式を適用した最小ピッチ $\lambda/4$ 以下のピッチで書き換え可能な相変化型光記録媒体を提供することにある。

【0013】以下、図面を参照しながら本発明を説明する。

【0014】

【実施例】図1は、本発明の相変化型光記録媒体の概略図である。図1(a)は、本発明の相変化型光記録媒体の概略図である。

5

保護層、記録層、第2保護層、反射層を備え且つ記録層の原子配列が安定状態から準安定状態に変化することによって記録が行われ、準安定状態から安定状態に変化することによって初期化及び消去が行われる光記録媒体において、記録層の原子配列が安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して40%以下であり、記録層の原子配列が準安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して70%以上であることを特徴と

6

する光記録媒体が提供される

【0015】上記光記録媒体において、第1保護層の屈折率 n_1 及び膜厚 d_1 、第2保護層の屈折率 n_2 及び膜厚 d_2 、安定状態にある記録層の屈折率 n_s 及び消衰係数 k_s 、準安定状態にある記録層の屈折率 n_a 及び消衰係数 k_a 、記録層の膜厚 d_r 並びに記録・再生光の波長 λ に対して、

【数2】

$$k_a < k_s \quad (1)$$

$$\exp(-4\pi k_a d_r / \lambda) \geq 0.65 \quad (2)$$

$$\exp(-4\pi k_s d_r / \lambda) \leq 0.75 \quad (3)$$

$$N\lambda - \lambda/4 + \Delta 1 \leq 2(n_1 d_1 + n_a d_r + n_2 d_2) \leq N\lambda + \lambda/4 + \Delta 1$$

(式中、Nは整数である) (4)

$$\lambda/2 + N\lambda - \lambda/4 + \Delta 2 \leq 2n_1 d_1$$

$$\leq \lambda/2 + N\lambda + \lambda/4 + \Delta 2$$

(式中、Nは整数である) (5)

$$\left| \begin{array}{c} \Delta 1 \\ \Delta 2 \end{array} \right| \leq \lambda/2 \quad (6)$$

$$\left| \begin{array}{c} \Delta 2 \\ \Delta 1 \end{array} \right| \leq \lambda/2 \quad (7)$$

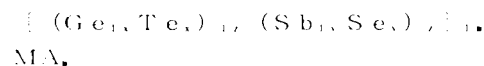
なる関係を同時に満たすのが好ましい。

【0016】本発明の別の態様に従えば、基板上に第1保護層、記録層、第2保護層及び反射層を備え、第1保護層が屈折率の異なる少なくとも2以上の層からなり、記録層の原子配列が安定状態から準安定状態に変化することによって記録が行われ、準安定状態から安定状態に変化することによって初期化及び消去が行われる光記録媒体において、記録層の原子配列が安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して40%以下であり、記録層の原子配列が準安定状態にあるときに、記録媒体の反射率が再生光に対して70%以上であることを特徴とする光記録媒体が提供される。

【0017】本発明において、記録層の原子配列の安定状態及び準安定状態とは、代表的には、記録層の原子配列がそれぞれ結晶状態及び非晶状態にあることを意味する。したがって、これに限定されず、層の形状変化

することにより、あるいは移動と相変化の両方により状態変化が生じて一方が安定状態に、他方が準安定状態になり得る場合も該当する。

【0018】本発明の光記録媒体を構成する記録層としては、その膜厚方向の平均組成が一般式：



(ただし、 x 、 y 、 z 及び m は原子含有率を表わし、それぞれ $0.30 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.35 \leq y \leq 1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.4$ 、 $0 \leq m \leq 0.2$ の範囲の値であり、MAはGe、Te、Sb、Se以外の元素)で表されることが好ましい。上記 x 、 y 、 z 、及び m の範囲が好ましい範囲は以下の通りである。

(a) $0.30 \leq x \leq 0.70$ 、 $0.35 \leq y \leq 1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.25$ 、 $0 \leq m \leq 0.2$ の範囲、または (b) $0.30 \leq x \leq 0.70$ 、 $y = 1$ 、 0 、

【0019】上記記録層において各元素は以下のように

【0020】上記記録層において各元素は以下のように

【0021】上記記録層において各元素は以下のように

【0022】上記記録層において各元素は以下のように

【0023】上記記録層において各元素は以下のように

【0024】上記記録層において各元素は以下のように

e、SnS、SnS₂、SnSe、SnSe₂、PbS、PbSe、Bi₂Se₃、Bi₂S₃、MgF₂、CeF₃、CaF₂、Ta₂N₃、Si₃N₄、AlN、B₂N₃、Si₃C₂、B₂C、SiC、B₂C₃及びそれらに類似した組成を有するもの並びにこれらの混合物である。これらのうち、硫化物ではZnSまたはそれに類似した組成の化合物が、屈折率が適当な大きさであり且、膜が安定である点で好ましい。窒化物として、表面反射率があまり高くなく、膜が安定で且、強固である点で、Ta₂N₃、Si₃N₄、AlNまたはAl₂Si₂N₅及びそれらに類似する組成の化合物が好ましい。酸化物として好ましいものはY₂O₃、Sc₂O₃、CeO₂、TiO₂、ZrO₂、SiO₂、Ta₂O₅、In₂O₃、Al₂O₃、SnO₂またはSiO₂に類似した組成の酸化珪素である。水素を含むSiの非晶質も好適である。Si₃Al₂O₅N₂またはそれに類似する組成の化合物も好ましい。第1保護層と第2保護層は、膜形成操作が容易になるという理由から同じ材料で形成するのが好ましいが、異なる材料を用いてもよい。それぞれに用いる材料の熱伝導率や熱膨張率を適当に選べば、記録感を向上させ、また記録層の物理的変形を防ぐことが可能となる。

【0024】記録層と保護層との間に、記録層に接して界面層を設けることもできる。これは記録層の片方だけに設けてもよいし、記録層の両面に設けてもよい。この界面層は、記録層との濡れ性を改善することによって記録層の流動を防ぎ、書き換え回数を向上することが可能になる。また、この界面層により、記録層の結晶化過程を制御することも可能である。界面層を構成する材料としては、Au、Ag、Cu、Pd、Ta、W、Ir、S₂、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ni、Pt、Si、Ge等の融点の高い金属元素や半導体元素及びこれらの合金材料を用いることができる。また、Ce、La、Si、In、Al、Ge、Pb、Sn、Bi、Te、Ta、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr及びWなる群より選ばれた少なくとも一元素の酸化物、Cd、In、Ga、Ir、Sb、Ge、Sn、Pb、Bi、よりなる群より選ばれた少なくとも一元素の硫化物またはセレン化物、Mg、Ce、Ca等のフッ化物、Si、Al、Ta、B等の窒化物、B、Si等の炭化物、Tiなどのホウ化物、および、前述の保護膜として用いる材料と異なるもの

という点で好ましい。これらの元素を単独で用いる場合、反射率はきわめて高くなるが、熱伝導率が大きいので記録感が低下する。これらの元素を主成分とし、他の元素を少量添加したものは、反射率も高く且、熱伝導率もこれらの元素を単独で用いた場合に比べて小さくなるので記録感がよい。例えば、上記元素としてAuを選んだ場合、添加元素として、Ti、Cr、Co、Niなどが好ましい。添加元素の含有量は10原子%以下が好ましい。上記元素の合金も用いることができる。たとえば、Au-Ag系合金、Au-Cu系合金は、反射率と記録感の点で上記Au合金と同等以上の特性を示す。この場合、それぞれの含有量は2.5〜7.5%が好ましい。また、上記した以外にもSb、Bi、In、Te、Se、Si、Ge、Pb、Ga、As、Zn、Cd、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Nb、Mo、Ta、Ru、Rh、Pd、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、ランタノイド元素、アクチノイド元素のうちの少なくとも一つを主成分とする反射層を用いてもよく、またこれらは添加元素として用いてもよい。

【0026】本発明の光情報記録媒体において、基板と第1保護層の間に金属層を用いる場合、この金属層は上記の反射層と同様の材料を用いることができる。この場合、金属層と上記反射層は、全く同じ材料から形成されていてもよいし、異なる材料から形成されていてもよい。

【0027】本発明の光記録媒体においては、反射層の記録層の側と反対側にさらに保護層を形成するのが好ましい。これは、例えば、ポリスチレン、ポリ4-フルオロエチレン(フッ素)、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリマレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ボルトメルト接着剤として知られているエチレン-酢酸ビニル共重合体等、及び粘着剤や紫外線硬化樹脂などの有機物が用いられる。この有機物層は基板であってもよい。また、酸化物、弗化物、窒化物、硫化物、セレン化物、炭化物、ホウ化物、元素、あるいは金属などを主成分とする無機物も用いることができる。また、有機物と無機物からなる2層以上の構成であってもよい。上記のような保護膜の形成によって記録書き換え時の記録層の変形によるノイズ増加を防止することができる。

【0028】本発明の記録媒体の上記の各層は、種々の

態で形成され、また、必要に応じて、その間に保護層が形成されていてもよい。

【0029】本発明の記録媒体の保護層は、反射層の両面に形成されていてもよい。

【0030】本発明の記録媒体の記録層は、反射層の両面に形成されていてもよい。

【0031】本発明の記録媒体の記録層は、反射層の両面に形成されていてもよい。

【0032】本発明の記録媒体の記録層は、反射層の両面に形成されていてもよい。

13

パルス幅とパワーにして、それぞれのパルスのエネルギーをほぼ一定にするのが好ましい。パルス幅のみあるいはパルス幅とパワーの両方を変える場合、記録を行うマークのマーク長、直前及び直後の記録マークとの間隔、直前及び直後の記録マーク長等の関数として、記録マークが最適なるように予め決めておくてもよいし、媒体の一部に試し書き領域を設けて、適宜その領域に試し書きを行い、記録マークが最適となるようにその都度調整してもよい。

【0034】また、新しい記録マークを形成する前に、連続光による消去を行うと、より対称性の高い記録マークを形成することができる。連続光消去は、記録を行う光ヘッドで行ってもよいし、それとは別の消去用ヘッドで行ってもよい。また、連続光消去用の光の波長を記録用のものと変えることもできる。この場合には、記録用の半導体レーザとそれとは波長の異なる連続光消去用の半導体レーザを一つの対物レンズで集光してもよく、もちろん2つのヘッドを用いてもよい。

【0035】本発明の光記録媒体は、線速1、2m/s以上で固相消去を行えることが好ましい。固相消去を行えば消去時に記録膜が溶融しないので、記録層が流動、偏折を起こさなく、書き換え回数が向上する。また、線速1、2m/s以上で記録消去する場合は、その使用線速以上で固相消去できる記録層を用いるのが好ましい。

【0036】

【作用】本発明の光記録媒体は、記録層の原子配列が安定状態にあるとき、すなわち記録媒体が初期化状態にあるとき、記録媒体の反射率が低いため、記録層の光吸収率が大きくなり、記録を行う際、少ないレーザーパワーで高感度記録することが可能となる。また、古い情報の上に新しい情報を直接記録するタイムクトオーバーライトを行う場合、記録マーク（非晶質状態）の反射率を消去状態（結晶状態）の反射率より高く設定しているため、古い記録マークの部分に照射された光は吸収され、

14

記録マークのなかった部分に照射された光は吸収されず、図8に、従来の相変化型の記録媒体において、古い記録マークの上に新しいマークを記録する場合の反射率の分布3.5を示した。これまで、古いマーク3.1部分は反射率が低かったため、記録時に高いエネルギーの光は、新しいマーク3.2が重なる部分3.3に一層吸収されていた。さらに、熱伝導率は記録マークが存在する非晶質部分が低いため、新しい記録マークの先端部分3.3には熱が一層蓄積し易くなる。この蓄積された熱は、部分3.3から徐々に拡散するため、記録マーク3.2の先端部分3.3が変形し易くなる。これに対して、本発明では、記録マークと初期化部分で反射率分布を反転しているために、古い記録マークと重なる新しい記録マーク部分3.3に熱が蓄積しにくくなる。一方、熱伝導率は記録マークの方が初期化されている部分より小さいので、熱の蓄積が少ない部分3.3に熱が留まり易く、逆に熱が蓄積された部分（マーク3.2の部分3.3以外の領域）から熱が逃げ易くなる。この結果、古い記録マークが残っていた部分とそうでない部分にレーザー照射して新たな記録マークを形成しても、熱の吸収率と伝導率による記録マークに与える影響が相殺されて、マークの歪みが従来の相変化型記録媒体におけるマークに比べて一層小さくなる。

【0037】本発明において上記のような反射率の条件を満たすには、第1及び第2保護膜、並びに記録層の膜厚及び屈折率を以下のように調整することで達成することができる。すなわち、第1保護層の屈折率 n_1 及び膜厚 d_1 、第2保護層の屈折率 n_2 及び膜厚 d_2 、安定状態にある記録層の屈折率 n_3 及び消衰係数 k_3 、準安定状態にある記録層の屈折率 n_4 及び消衰係数 k_4 、記録層の膜厚 d_3 並びに記録・再生光の波長 λ に対して、

【0038】

【数3】

$$k_a < k_c \quad (1)$$

$$\exp(-4\pi k_a d_r / \lambda) \geq 0.65 \quad (2)$$

$$\exp(-4\pi k_c d_r / \lambda) \leq 0.75 \quad (3)$$

$$N\lambda - \lambda/4 + \Delta 1 \leq 2(n_1 d_1 + n_a d_r + n_2 d_2) \\ \leq N\lambda + \lambda/4 + \Delta 1$$

(式中、Nは整数である) (4)

$$\lambda/2 + N\lambda - \lambda/4 + \Delta 2 \leq 2n_1 d_1 \\ \leq \lambda/2 + N\lambda + \lambda/4 + \Delta 2$$

(式中、Nは整数である) (5)

$$|\Delta 1| \leq \lambda/2 \quad (6)$$

$$|\Delta 2| \leq \lambda/2 \quad (7)$$

なる関係を同時に満たすように記録媒体を構成する。

【0039】式(1)は、波長 λ の光に対して、記録層が非晶質状態のような準安定状態にある場合の方が、結晶状態のような安定状態よりも光を吸収しにくい材料の条件を示す。式(2)及び(3)の左辺は、膜厚 d_r の記録層を光が透過するとき、記録層に入射した光の振幅に対する記録層を透過した光の振幅の比を示す。式(2)においては、記録層が準安定状態に有るときに、光が記録層を透過する望ましい範囲を示している。図4に、この場合の光記録媒体からの光の反射の様子を示す。比較的多くの光量が記録層17を透過するため、記録媒体からの反射光全体のうち、第2保護層18と反射層19との界面からの反射光の寄与が大きい。従って、基板14と金属層15との界面での反射光21（以下、反射光1という）と第2保護層18と反射層19との界面での反射光22（以下、反射光4という）との間で干渉作用を起こさせることで、記録媒体全体の反射率を向上させることができる。この干渉作用の影響を第1保護層16と第2保護層18の膜厚との関係で調査してみたところ、第1保護層16の膜厚と第2保護層18との膜厚の和が一定であれば記録媒体全体の反射率が略一定になることがわかった。すなわち、第1及び第2保護層の膜厚に対して、図5に示したような等反射率線23が書けることになる。ここで、簡単のため、記録層の膜厚、屈折率等を

に、基板14と金属層15との界面での反射光21（反射光1）と第1保護層16と記録層17との界面での反射光26（反射光2）との干渉が全体の反射率に大きな影響を及ぼすことになる。全体の反射率に対する第1保護層16及び第2保護層18の膜厚の関係を調べてみると、図7に示したような等反射率線を書くことができ、記録媒体全体からの反射率は殆ど第1保護層16の膜厚のみに依存している。

【0041】図5と図7とを重ねてみると、記録層が非晶質状態であるときの全体の反射率 R_a が最大になるような等反射率線24と、記録層が結晶状態であるときの全体の反射率 R_c が最小になるような等反射率線25とが交差する点があり、この点の周囲の比較的広い領域で結晶と非晶質との間の反射率差を大きくとれることができる。従って、(2)及び(3)式を満足することで、第1及び第2の保護層の膜厚に対して広いマージンを保ちながら、結晶と非晶質との間において反射率差を大きく取ることが出来る。

【0042】式(1)～(7)は、 R_a が7.0%以上であり、かつ R_c が4.0%以下となるための条件を示している。式(1)は、記録層が非晶質状態等の準安定状態にある場合に、基板と金属層との界面での反射光（反射光1）と第2保護層と反射層との界面での反射光（反射光4）とが干渉して強め合う条件。

【0043】式(2)～(7)は、 R_a が7.0%以上であり、かつ

R_c が4.0%以下となるための条件を示している。

(式中、Nは整数である)

式(1)は、記録層が透過する光の吸収係数 k_a が、金属層15の吸収係数 k_c より小さいことを示す。すなわち、記録媒体全体からの反射光のうち、記録層が透過した光と金属層15からの反射光とが干渉して強め合う条件。

式(2)及び(3)は、記録層17の膜厚 d_r が、波長 λ の光に対して、記録層17を透過する光の振幅が、入射した光の振幅の65%以上であり、かつ75%以下となる条件を示している。

17

を考慮しない場合の反射光1に対する反射光4の位相のずれを示している。 $\Delta 1$ は各層の材料や膜厚によって種々の値をとることができ、絶対値として最大 $\lambda/2$ までの値を取り得るが、例えば、金属層と反射層にAuを主成分とする材料、第1及び第2保護層に屈折率が2程度の材料、記録層に非晶質状態の屈折率が4程度であり消

$$N\lambda - \lambda/4 + \lambda/20 \leq 2(n_1 d_1 + n_2 d_2) \leq N\lambda + \lambda/4 + \lambda/20$$

(式中、Nは整数である) (4')

このとき、N=1が最も好ましい。

【0045】式(5)は、記録層が結晶状態等の安定状態にある場合に、基板と金属層との界面での反射光(反射光1)と第1保護層と記録層との界面での反射光(反射光2)とが干渉して弱め合う条件；

【0046】

【数6】

$$2n_1 d_1 \leq \lambda/2 + N\lambda + \Delta 2$$

(式中、Nは整数である)

からのずれが $\lambda/4$ 以下である条件を示しており、この条件を満足することで反射率40%以上となることがわかった。なお、式中の $\Delta 2$ は、光路差を考慮しない場合の反射光1に対する反射光2の位相のずれを示している。 $\Delta 2$ は各層の材料や膜厚によって種々の値をとることができ、絶対値として最大 $\lambda/2$ までの値を取り得るが、例えば、金属層と反射層にAuを主成分とする材料、第1及び第2保護層に屈折率が2程度の材料、記録層に結晶状態の屈折率が5.5程度、消衰係数が4程度の材料を用いた場合、 $\Delta 2$ を計算すると $\lambda/3$ 程度となる。それゆえ、式(5)は、以下のようになる。

【0047】

【数7】

$$\lambda/2 + N\lambda - \lambda/4 + \lambda/3 \leq 2n_1 d_1 \leq \lambda/2 + N\lambda + \lambda/4 + \lambda/3$$

(式中、Nは整数である) (5)

このとき、N=0が最も好ましい。

【0048】本発明の光記録媒体として、以下のような材料、すなわち、

金属層及び反射層：Auを主成分とする材料

18

消衰係数が1程度の材料を用いた場合、 $\Delta 1$ を計算すると $\lambda/20$ 程度となる。それゆえ式(4')は、以下のようになる。

【0044】

【数5】

記録層：4~27nm

第1保護層と第2保護層の和：129~250nm

【0049】

【実施例】

実施例1

本発明に従う光情報記録媒体を以下のようにして作製した。直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂板の表面に、幅0.6 μ m、深さ60nmのU字型の案内溝が1.6 μ mピッチであらかじめ形成された基板を用意した。この基板を、複数のスパッタ室を持ち、膜厚の均一性及び再現性に優れたマグネトロンスパッタリング装置内の第1のスパッタ室内に配置した。ターゲットとしてAuCo合金を用い、スパッタガスとしてアルゴンガスをを用いて基板上に厚さ18nmのAuCo金属層を形成した。次いでこの基板を、第2のスパッタ室に移動した後、ターゲットをZnSとSiO₂の混合物として、アルゴンガス中で厚さ135nmの(ZnS)₉₀(SiO₂)₁₀(モル%)第1保護層を形成した。同様にして、第3のスパッタ室内で、ターゲットをGeTeSbSe焼結体として、アルゴンガス中で厚さ10nmのGeTeSbSe記録層を形成した。次いで、第4のスパッタ室内でターゲットをZnSとSiO₂の混合物として、アルゴンガス中で、厚さ30nmのZnS₉₀(SiO₂)₁₀第2保護層を形成した。最後に、第5のスパッタ室内で、ターゲットをAuCo合金として、アルゴンガス中で、厚さ35nmのAuCo反射層を形成した。積層された基板をスパッタリング装置から取り出し、最上層の上に紫外線硬化樹脂保護層をスピンコートした。こうして得られた光記録媒体の断面図を図1に示す。本実施例の光記録媒体は、ポリカーボネート基板1上に、AuCo系金属層

【0050】本発明の光記録媒体の製造方法として、以下のような材料、すなわち、

金属層及び反射層：Auを主成分とする材料

消衰係数が1程度の材料を用いた場合、 $\Delta 1$ を計算すると $\lambda/20$ 程度となる。それゆえ式(4')は、以下のようになる。

【0051】本発明の光記録媒体の製造方法として、以下のような材料、すなわち、

記録層：4~27nm

第1保護層と第2保護層の和：129~250nm

【0050】

本発明の光記録媒体の製造方法として、以下のような材料、すなわち、

(ZnS)、(SiO₂)、第1及び第2保護層:2.0-0.0i

Ge、Te、Sb、Se、記録層:4.14-0.89i(非晶質)

5.52-3.80i(結晶)

ここで、屈折率及び消衰係数を分光エリクソメータにより測定した。また、記録層については透過率と反射率の値からMa 1 e法によっても算出した。

【0051】上記のように作製したディスクを、ドライバ装置にて線速1.2m/sで回転させながら、波長780nmの半導体レーザーを用いて、自動焦点合わせを行った。この際、レーザー光強度を記録が行われない程度に保ち、記録ヘッド中のレンズで集光した後、基板を通して記録層に照射してその反射光を検出することによって記録層上に焦点が来るように調整した。このようにして自動焦点合わせを行いながら、さらに案内溝の中心に光スポットの中心が常に一致するようにヘッドを駆動してトラッキングを行った。このとき、特別に作製した案内溝のない部分での反射率は7.4%、案内溝の部分での反射率は7.0%であった。

【0052】次いで、トラッキングを行いながら、9mWのレーザー光を連続的に照射することによって記録トラック上の記録層を加熱し、各元素を反応及び結晶化させて記録層の初期化を行った。初期化後の反射率は、案内溝のない部分で2.5%、案内溝の部分で2.1%であった。このとき、記録層には大きな物理的な変形は認められなかった。

【0053】次いで、ディスクの線速を1.2m/sに保って、11Tの繰り返し信号を、15mWのレーザー光パワーで記録したところ、記録部分の反射率は7.0%に上昇した。信号変調度を記録部分の反射率(信号強度)に対する記録部分と未記録部分の反射率の差(信号強度差)と定義すると、このとき得られた信号変調度は7.0%となった。こうして一度記録されたトラック上に、3Tの繰り返し信号をオーバーライト記録した。この際、記録、消去及び再生を同じ2に示すようなオーバーライト波形で行った。記録パワーは、最初の記録時と同じに15mWとし、消去パワー及び再生パワーはそれぞれ、9mW及び5mWとした。3T信号記録時の信号変調度4.5%が得られた。この際、11T信号の消去比は30dBであった。

【0054】上記のようにして作製したディスクを、9mWの連続光で初期化後、まず3T信号を記録し、その

後11T信号をオーバーライトした場合も、同様の信号変調度及び3T信号の消去比が得られた。さらにこのオーバーライト操作を、1000回繰り返したが、その後これらの値はほとんど変化しなかった。消去パワーを12mW以上に上げて溶融消去を行った場合、オーバーライト回数が10回後、消去比が25dB以下に低下し、11Tの信号の変調度も5.0%となった。

【0055】次いで、レーザーパワーを15mWと9mWとの間で変調して、EFM信号を記録し、これを波長780nmの光スポットを有するCD-ROMテストに装着し、ブロッカーエラー率(BLER)を測定した。このときのC1エラー率は0.3%と良好な値を示した。

【0056】上記と同じ実験を、記録パルスを複数回パルスに分割して行った。まず、11T信号を記録する場合に、パルス幅77nsのパルスを231ns周期で11個発生させることによって行い、3T信号を記録する場合には、同じパルスを同じ周期で3個発生させることによって行った。この方法で記録を行うと、記録マークの対称性が増し、シッターが減りした。また、この方法においてパルスの数を1個減少させたり、1つのパルスから次のパルスまでの間のレーザーパワーを0mWあるいは再生光のパワー近くまで下げることにより、さらにシッターが減少し、C1エラー率が減少する効果があった。また、各パルスのパルス幅を変え、先頭パルスに近い程パルス幅を短くすると、再結晶を防止する効果が確認された。このとき、先頭パルスに近いほどパワーを大きくするとさらに効果があった。9mWの連続光で消去を行った後、ダイレクトオーバーライトによって新しい情報を書き込んだところ、連続光消去を行わない場合に比べてシッターが減りした。

【0057】上記のディスクにおいて記録層の膜厚(第1保護層の膜厚を保持したまま、第2保護層の膜厚を去1のように変化させて種々のディスクを作製した。各ディスクの反射率及び記録に必要なレーザー光パワーは表1のように変化した。

【0058】

【表1】

21

22

第2保護層の膜厚 nm	ディスク反射率 % (非晶質)	ディスク反射率 % (結晶)	記録に必要なレ ーザパワー mW
0	71	25	25以上
5	71	25	25
10	72	24	20
20	74	22	17
30	74	21	15
50	72	24	14
80	71	25	13
100	70	26	12
110*	64	28	11

(*: 比較例)

【0059】また、上記のディスクにおいて、記録層の膜厚と第2保護層の膜厚を、それぞれ、10nm及び30nmに維持し、第1保護層の膜厚を表2のように変化させて種々のディスクを上記実施例の操作に従って作製

した。得られた各ディスクの反射率を表2に示す。

【0060】

【表2】

第1保護層の膜厚 nm	ディスク反射率 % (非晶質)	ディスク反射率 % (結晶)
90*	64	41
100	70	30
114	71	28
135	74	21
160	74	21
200	70	28
220*	64	41

(*: 比較例)

【0061】また、上記のディスクにおいて、第1及び第2保護層の膜厚を、それぞれ、135nm及び30nmに維持したまま、記録層の膜厚を表3のように変化して種々のディスクを上記実施例の操作に従って作製し

た。得られた各ディスクの反射率は表3に示す。

【0062】

【表3】

記録層の膜厚 nm	ディスク反射率 % (非晶質)	ディスク反射率 % (結晶)
3*	8.0	5.5
5	7.8	3.0
10	7.4	2.1
30	7.0	2.3
35*	6.0	2.5

(*: 比較例)

【0063】以上のことより、前述の式(2)及び(5)を満たす範囲の膜厚に設定すると、非晶質状態の反射率70%以上、結晶状態の40%以下を実現でき且つ感度良く記録できることがわかる。なお、記録感度の点から、第2保護層の膜厚は、好ましくは5nm以上、さらに好ましくは10nm以上、最も好ましくは20nm以上である。

【0064】上記の実験に用いた記録層のGeとTeの含有量の比を0.30から0.70の間で、SbとSe

の含有量の比を0.35から1の間の種々の範囲で変えた場合に上記とほぼ同様の結果が得られた。

【0065】また、GeとTeの含有量の比と、SbとSeの含有量の比のそれぞれを一定に保って、(Ge+Te)と(Sb+Se)の含有率の比を0から0.45の範囲で変えて、固相消去が可能な最大の線速を調べた。

【0066】

【表4】

Sb+Se 合計含有率	線速 (m/s)
0	6.0
0.01	5.0
0.25	2.8
0.40	1.2
0.45	1.2m/sで固相消去できない

【0067】次に、上記の範囲でSbとSeの合計含有率を変え、線速1.2m/sで3T信号と11T信号を記録パワー15mW、消去パワー9mWで交互に1000回書換えて、消去比を調べた。

【0068】

【表5】

Sb+Se 合計含有率	消去比 (dB)
0	2.0

0.10

0.30

【0069】なお、SbとSeの合計含有率0.45以下の高融点元素を含まない材料に、書換え回数10

10 SbとSeの合計含有率にかかわらず、書換え回数10回で消去比が2.5dB以下になった。

【0070】記録層と保護層の間に、記録層に接した少なくとも一方に界面層としてAu、Ti、W、Co、Cr、Mo、Si、Ge等の高融点金属元素や半導体元素及びこれらの合金材料、Si、Al、Y、Zr等の酸化物、Zn、Pbなどのセレン化合物や硫化物、Si、Al、Ta等の窒化物、Mg等のフッ化物、B、Si等の炭化物等からなる層を設けたところ、書換え回数を向上する効果があった。この界面層を、アイソラシオ形成工程で同様の効果が確認された。

【0071】図1は、本発明の記録装置の概略図である。図1に示すように、記録装置は、記録層10と保護層20とを有するディスク100と、ディスク100を回転駆動する回転駆動部110と、記録層10に記録信号を記録する記録ヘッド120とを有する。

図2は、本発明の記録装置の他の実施形態の概略図である。

【0072】上記実施例において、記録層中に極めて小さい針状磁性体である α -Fe、フェライト、バリウムフェライト、ペルスカピタンクフェライト、 α -FeOOH、 α -FeO(OH)、 α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄、Co-Ni、Co-Cr、CoOまたはCo-Pt等を均一に分散または析出させたところ、これらを核として結晶化が促進され、また、外部磁場中で記録を行ったときに、外部磁場ゼロで記録した場合と異なる構造の結晶状態あるいは非晶質状態を造ることができた。

【００７３】本発明の記録媒体の記録層は、単一の円形なスポットによるサーフェイスライトが可能であるが、これらの記録層は、一旦消去した後記録を行うか、あるいは重ね書きによって記録書き換えを行う場合、同じ記録トラックに前に書かれていた信号の消え残りが発生することがある。消え残りは、前記のように結晶領域近くからの再生信号レベルを一定レベルに揃えることによって低減することができた。また、トラックの片側からの反射光を抽出するのダイテクターとその反対側のダイテクターの信号の差を取り、適当な倍数をかけてこれらの信号の和から差し引くことによって、消え残り成分を小さくすることができた。

【００７４】本実施例で得られた記録媒体から記録層部分のみを取り出して６０℃相対湿度９５％の条件下に１０００時間置いて耐酸化性試験を実施した。１０００時間後の記録層部分はほとんど酸化されていないかった。

【0075】 实施例2

第1保護層としてZnS—SiO₂系透明層とSiO₂系透明層からなる2層保護層を用い、Au—Cr系金属層を形成しなかった以外は、実施例1と同様のスパッタリング装置を用いて同様の操作により、本発明に従う光ゲイムクを作製した。図3はこの例により得られた光ゲイムクの断面図を示す。図3の光ゲイムクは、ポリカーボネート基板8上に、ZnS—SiO₂系透明層とSiO₂系透明層からなる第1保護層9と、Ge—Te—Sb—S系記録層10（組成は実施例1と同じ）と、ZnS—SiO₂系第2保護層11と、Au—Cr系反射層12と、紫外線硬化樹脂保護層13を積層してなる。なお、ZnS—SiO₂系透明層とSiO₂系透明層の膜厚をそれぞれ85nm及び120nmとした。

【0076】実施例1と同様にして、二酸化チタンを生成する反応槽を、案内溝のない部分で72.9%の反射

た。前記のように定義された信号変調度は、7.2%であった。直いで、1.1 Tの繰り返し信号が記録されたトラック上に3 Tの繰り返し信号をオーバーライト記録した。このときの記録は、図2に示すようなオーバーライト波形で行った。記録パワーを1.5 mW、消去パワーを9 mWとした。3 Tの信号の信号変調度は4.5%であった。このとき、1.1 T信号の消去比は3.0 dBであった。この例で作製された別の光ディスクを用いて、9 mWの連続光で初期化後、まず3 T信号を記録し、その後1.1 T信号をオーバーライトした場合も同様の結果が得られた。さらに、このような操作でオーバーライトを1000回行った後も信号変調度及び消去比の値はほとんど変化しなかった。消去パワーを1.2 mWに上げて常融消去を行った場合、オーバーライト回数が10回後、消去比が2.5 dB以下に低下し、1.1 Tの信号の変調度も5.0%となった。

【0078】次いで、レーザパワーを15mWと9mWとの間で変調して、EFM信号を記録し、これを波長780nmの光ヘッドを有するCD-ROMテストに装着し、ブロッケータ率(BLER)を測定した。このときのC1エラー率は0.3%と良好な値を示した。

【0079】上記と同じ実験を、記録パルスを複数のパルスに分割して行った。まず、11T信号を記録する場合には、パルス幅115nsのパルスを231ns周期で11個発生させることによって行い、3T信号を記録する場合には、同じパルスを同じ周期で3個発生させることによって行った。この方法で記録を行うと、記録データの対称性が増し、ノイズが減った。また、この方法においてパルスの数を1個減じさせたり、1つのパルスから次のパルスまでの間のレーザパワーを0mWあるいは再生光のパワー近くまで下げることで、C1成分の減少効果があった。

【0.080】上記の実験に用いた記録層のGeとTeの含有量の比を0.30から0.70の間で、SbとSeの含有量の比を0.35から1.0の間の種々の範囲で変えた場合、上記と同じ結果が得られた。また、GeとTeの含有量の比とSbとSeの含有量の比のそれぞれを一定に保って、(Ge+Te)と(Sb+Se)の含有量の比を0.01~0.4の範囲で変えた場合に上記と同様の結果が得られた。

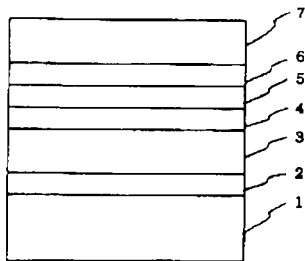
【0081】定例例3

実施例1で用いたのと同様のポリカーボネート基板を一定

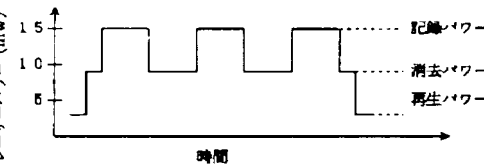
- 2 2 反射光4
 2 3 等反射率線
 2 4 最大反射率を示す等反射率線
 2 5 最小反射率を示す等反射率線

- 2 6 反射光2
 3 1 古い記録マーク
 3 2 新しい記録マーク

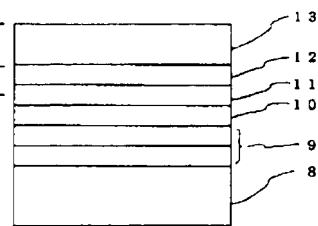
【図1】



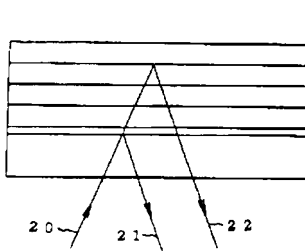
【図2】



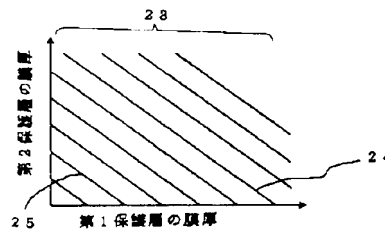
【図3】



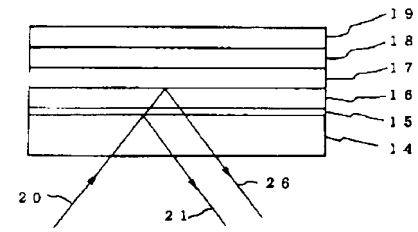
【図4】



【図5】

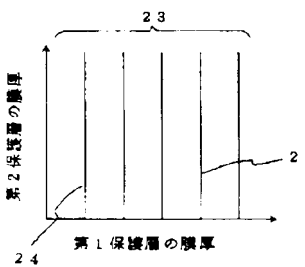


【図6】



【図9】

【図7】



【図8】

